

Рішення
разової спеціалізованої вченої ради
про присудження ступеня доктора філософії

Здобувачка ступеня доктора філософії Діана ШУЛЬЖЕНКО,
1998 року народження,
громадянка України,
освіта вища: закінчила у 2020 році Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за спеціальністю
«Хімічні технології та інженерія» (магістр)
працює аспіранткою у відділі термостійких полімерів і нанокompозитів Інституту хімії
високомолекулярних сполук Національної академії наук України, м. Київ
виконала акредитовану освітньо-наукову програму 102 Хімія.

Разова спеціалізована вчена рада, утворена наказом Інституту хімії
високомолекулярних сполук Національної академії наук України, м. Київ, від 17 липня 2026
року № 15, у складі:

Голова разової

спеціалізованої вченої ради — Олександр СТРЮЦЬКИЙ, д.х.н., ст.досл.,
виконуючий обов'язки завідувача відділу хімії олігомерів і
сітчастих полімерів Інституту хімії високомолекулярних
сполук НАН України, м. Київ

Рецензенти —

Тетяна ШАНТАЛІЙ, к.х.н., с.н.с., старший науковий
співробітник відділу фізики полімерів Інституту хімії
високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ
Наталія КОЗАК, д.х.н., с.н.с., провідний науковий
співробітник відділу фізики полімерів Інституту хімії
високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ

Офіційні опоненти —

Володимир ДОНЧАК, д.х.н., професор, завідувач кафедри
органічної хімії Інституту хімії та хімічних технологій
Національного університету «Львівська політехніка»,
м. Львів
Станіслав МАХНО, д.ф.-м.н., с.н.с., завідувач лабораторії
електрофізики нанооб'єктів Інституту хімії поверхні ім. О.О.
Чуйка НАН України, м. Київ

на засіданні 23 вересня 2026 року прийняла рішення про присудження ступеня доктора
філософії з галузі знань 10 – Природничі науки Діані ШУЛЬЖЕНКО на підставі публічного
захисту дисертації «Вплив амінофункціоналізованих поліедральних олігомерних
силсесквіоксанів на процес формування, структуру та властивості нанокompозитів на основі
поліціануратів»
за спеціальністю 102 Хімія

Дисертацію виконано в Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ

Науковий керівник Олександр ФАЙНЛЕЙБ, член-кореспондент НАН України, д.х.н.,
професор, завідувач відділу термостійких полімерів і нанокompозитів
Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ

Дисертацію подано у вигляді спеціально підготовленого рукопису.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Вперше проведені комплексні дослідження щодо розробки методів синтезу гібридних органо-неорганічних поліціануратних нанокompозитів на основі диціанатного естеру бісфенолу Е і надмалого вмісту (0,025 – 1,0 мас.%) амінофункціоналізованих POSS (аміно-POSS) з різною будовою та функціональністю реакційноздатних органічних замісників: аліфатичний замісник з однією первинною аміногрупою (амінопропілізобутил POSS, АРІВ-POSS); аліфатичний замісник з первинною та вторинною аміногрупами (аміноетиламінопропілізобутил POSS, АЕАРІВ-POSS); або вісім аліфатично-ароматичних замісників, кожен з яких містить вторинну аміногрупу (*N*-феніламінопропіл POSS, *N*РАР-POSS).

2. Вперше науково обґрунтовано закономірності формування гібридних ПЦС за присутності аміно-POSS залежно від їхньої функціональності (АРІВ-POSS, АЕАРІВ-POSS і *N*РАР-POSS) і будови органічних замісників. Встановлено, що первинні та вторинні аміногрупи аміно-POSS взаємодіють із ціанатними групами ДЦБЕ з утворенням реакційноздатних ізосечовинних аддуктів (інтермедіатів), які забезпечують альтернативний низькоенергетичний та прискорений шлях формування триазинових циклів і ковалентне прищеплення або вбудовування наночастинок аміно-POSS у поліціануратну сітку, що формується. При цьому зафіксовано скорочення індукційного періоду, підвищення конверсії ціанатних груп, зниження температури перебігу реакції, зменшення її ефективної (уявної) енергії активації E_a тощо. Визначено, що ефективність цього процесу зростає при збільшенні концентрації нанонаповнювача і залежить від реакційної здатності аміногруп, їх нуклеофільності та просторової доступності. Знайдено, що швидкість поліциклотримеризації ДЦБЕ за присутності аміно-POSS закономірно зменшувалась у ряду АРІВ-POSS > АЕАРІВ-POSS > *N*РАР-POSS.

3. Вперше при кінетичних дослідженнях модельних реакційних сумішей ДЦБЕ/аміно-POSS із вмістом нанонаповнювача 10, 20 або 50 мас.%, встановлено, що реакція між ціанатними та аміногрупами компонентів розпочинається вже за температури ≈ 25 °С. Це створює передумови для зниження енерговитрат синтезу термостійких органо-неорганічних ПЦС/аміно-POSS нанокompозитів, підвищення економічної ефективності їх одержання та розширення потенційних напрямів практичного застосування.

4. Вперше проведено порівняльний аналіз впливу реакційноздатного АРІВ-POSS та хімічно інертного фулерену C_{60} , що містять жорсткі замкнені поліедральні каркаси розміром $\approx 0,7$ – $1,0$ нм, на поліциклотримеризацію ДЦБЕ та властивості термостійких ПЦС/АРІВ-POSS і ПЦС/ C_{60} нанокompозитів. Встановлено, що визначальним чинником є наявність реакційноздатних функціональних груп: АРІВ-POSS прискорює реакцію, тоді як C_{60} її гальмує внаслідок стеричних і дифузійних обмежень. У системі ДЦБЕ/АРІВ-POSS стеричний вплив силсесквіоксанового каркаса компенсується реакційною здатністю аміногрупи та утворенням ізосечовинних інтермедіатів, унаслідок чого реакційний чинник домінує над просторовим.

5. Встановлено, що властивості синтезованих гібридних ПЦС/аміно-POSS нанокompозитів визначаються не лише хімічною будовою аміно-POSS, а й способом їх попереднього диспергування, від якого залежать ступінь хімічного вбудовування наночастинок у поліціануратну сітку та рівень її структурної однорідності. Досліджено вплив способу диспергування *N*РАР-POSS (0,025 мас. %) – високошвидкісного механічного змішування за 65 і 165 °С та ультразвукового диспергування за 65 °С – на хімічну будову, в'язкопружні, теплофізичні й термічні властивості термостійких органо-неорганічних ПЦС/*N*РАР-POSS

наноккомпозитів. Показано, що найбільш ефективними методами диспергування нанопоповнювача в мономері ДЦБЕ є ультразвукове та високошвидкісне механічне змішування за 65 °С, оскільки вони забезпечують найбільш високу ступінь зшивки та структурну однорідність гібридної органо-неорганічної сітки, що зумовлює істотне підвищення температури склування, $T_{ск}$, нанокомпозитів порівняно з ненаповненою ПЦС, розширення інтервалу їх робочих температур.

6. Знайдено суттєве зростання (порівняно з індивідуальною ПЦС) газотранспортних характеристик для термостійких ПЦС/MPAP-POSS та ПЦС/AEAPIB-POSS нанокомпозитів, що містять всього 0,1 мас.% нанопоповнювача: для ПЦС/MPAP-POSS проникність He та CO₂ зросла, відповідно, в 1,9 та 3,9 рази, а для ПЦС/AEAPIB-POSS – у 1,8 та 3,6 рази, відповідно. Також визначено, що коефіцієнт дифузії CO₂ збільшився в 1,9 рази для ПЦС/MPAP-POSS, та в 2,0 рази для ПЦС/AEAPIB-POSS нанокомпозитів. Зроблено висновок, що введення наночастинок аміно-POSS зумовлює у зразках нанокомпозитів збільшення вільного об'єму, що створює додаткові шляхи дифузії для транспортування газу.

7. Вперше на основі встановлених закономірностей запропоновано наукові принципи керування процесом синтезу, структурою та властивостями гібридних ПЦС/аміно-POSS нанокомпозитів шляхом цілеспрямованого вибору хімічної будови аміно-POSS, їх концентрації та способу попереднього диспергування. Показано, що APIB-POSS є найбільш ефективним для максимального прискорення поліциклотримеризації та зниження енергетичних витрат синтезу; AEAPIB-POSS забезпечує найкраще поєднання високої швидкості формування поліціануратної сітки, максимальної температури склування, пружних характеристик і термічної стабільності; MPAP-POSS найбільш ефективний для створення матеріалів із підвищеними газотранспортними властивостями та високою теплостійкістю.

Практичне значення одержаних результатів.

Отримані нові наукові знання сприяють створенню нових термостійких гібридних органо-неорганічних ПЦС/аміно-POSS нанокомпозитів з прогнозованим та посиленням комплексом фізико-хімічних характеристик. Синтезовані ПЦС/аміно-POSS нанокомпозити є перспективними для використання як мультифункціональні адгезиви (для металів, оптоволокна, пластиків тощо), компаунди, функціональні покриття та зв'язуючі для вугле, скло- та органопластиків та інших виробів спеціального призначення, які можуть працювати в екстремальних умовах за підвищених температур, вологості, в агресивному середовищі, вакуумі у таких сучасних високотехнологічних галузях промисловості, як мікроелектроніка, автомобілебудування, аерокосмічна індустрія тощо.

Здобувач має 6 наукових публікації за темою дисертації, що відповідають вимогам Пунктів 8, 9 чинного Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 року № 44 (зі змінами). Із них 3 статті в іноземних фахових виданнях, що реферується наукометричною базою Scopus (квартиль Q1, Q2 та Q4), та 3 статті в українському фаховому виданні:

1. O. Grigoryeva, A. Fainleib, O. Starostenko, **D. Shulzhenko**, A. Rios de Anda, F. Gouanve, E. Espuche and D. Grande «Effect of amino-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes on structure-property relationships of thermostable hybrid cyanate ester resin based nanocomposites». *Polymers*, Vol. 15, No. 24. P. 4654, 2023. **Q1**.
2. O. Grigoryeva, **D. Shulzhenko**, O. Starostenko, A. Fainleib, D. Grande «Molecular design of cyanate ester resin using amino-POSS and C₆₀ to create high-performance thermostable polycyanurate nanocomposites». *Express Polymer Letters*. Vol. 19, No. 5. P. 504–518, 2025. **Q2**.
3. O. Grigoryeva, **D. Shulzhenko**, K. Gusakova, O. Starostenko, A. Fainleib, D. Grande «Catalytic and synergistic effects of aminoethylaminopropylisobutyl polyhedral oligomeric silsesquioxane in the

formation of heat-resistant hybrid organic-inorganic polycyanurate nanocomposites». *Theoretical and Experimental Chemistry*. Vol. 61, No 4. P. 247–255, 2025. Q4.

4. О. Григор'єва, **Д. Шульженко**, К. Гусакова, О. Старостенко, О. Файнлейб та D. Grande «Каталітичний ефект *N*-феніламінопропіл поліедрального олігомерного силсесквіоксану при синтезі гібридних нанокompозитів на основі поліціанурату». *Полімерний журнал*, т. 46, № 1, с. 3–14, 2024.
5. **Д. Шульженко** та О. Файнлейб «Нанокompозити на основі термостійкої поліціануратної матриці (огляд)». *Полімерний журнал*, т. 46, № 3, с. 153–176, 2024.
6. О. Григор'єва, **Д. Шульженко**, К. Гусакова, О. Старостенко, А. Пилипенко, О. Файнлейб та D. Grande «Вплив методу диспергування *N*-феніламінопропіл поліедрального олігомерного силсесквіоксану на структуру та властивості термостійких нанокompозитів на основі поліціанурату». *Полімерний журнал*, т. 46, № 3, с. 209–225, 2024.

У дискусії взяли участь (голова, рецензенти, офіційні опоненти, інші присутні) та висловили зауваження:

зауважень по суті до роботи не було;

зауваження/запитання рецензентів та опонентів оприлюднені в їхніх рецензіях та відгуках.

Результати відкритого голосування:

«За» 5 членів ради,

«Проти» 0 членів ради.

На підставі результатів відкритого голосування разова спеціалізована вчена рада присуджує

Діані ШУЛЬЖЕНКО

ступінь доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки
за спеціальністю 102 Хімія.

Відеозапис трансляції захисту дисертації додається.

Голова разової спеціалізованої вченої ради



Олександр СТРЮЦЬКИЙ